Beitrag zur Kenntnis

des

β-Dinaphtylharnstoffchlorides und des Piperidylharnstoffchlorides

und über die

Einwirkung von Phosgen auf Acetanilid und α-Acetnaphtalid.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Jefim Heinrich Lubowski

aus Russland.

Basel

Reinhardt & Sohn, Universitäts-Buchdruckerei

1895.

Beitrag zur Kenntnis

des

β-Dinaphtylharnstoffchlorides und des Piperidylharnstoffchlorides

und über die

Einwirkung von Phosgen auf Acetanilid und α-Acetnaphtalid.

.....

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Jefim Heinrich Lubowski

aus Russland.

Basel

Reinhardt & Sohn, Universitäts-Buchdruckerei

1895.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0024

Anfangs hatte ich die Absicht, das β-Dinaphtylharnstoffcyanid $CO<^{CN}_{N(C_{10}H_7)_2}$, welches von Landau[1]) aus β-Dinaphtylharnstoffchlorid und Silbercyanid angeblich dargestellt worden war, näher zu untersuchen.

Diesen Gedanken musste ich jedoch bald aufgeben, weil, genau nach den Angaben von Landau arbeitend, ich kein Cyanid erhielt, sondern, wie ich im experimentellen Teile berichten werde, zu einem ganz anderen Körper gelangte.

Auch meinerseits angestellte Versuche, das Cyanid aus β-Dinaphtylharnstoffchlorid auf anderem Wege zu erhalten, blieben resultatlos.

Um das kostspielige Ausgangsmaterial, das β-Dinaphtylharnstoffchlorid, dem noch eine Darstellung von β-Dinaphtylamin vorangehen musste, zu verwerten, stellte ich einige neue, zum Teil interessante Derivate desselben dar.

Zu gleicher Zeit studierte ich die Einwirkung von Phosgen auf Piperidin und Acetanilid.

Während das Phosgen mit Piperidin das erwartete und bekannte, von Wallach und Lehmann[2]) aus Piperidyloxaminsäure und PCl_5 dargestellte Piperidylharnstoffchlorid $CO<^{Cl}_{NC_5H_{10}}$ lieferte, führte die Einwirkung von Phosgen auf Acetanilid zu einem ganz unerwarteten Resultate, nämlich zu einem Imidchlorid $CH_3C<^{Cl}_{NC_6H_5}$.

Das Imidchlorid konnte zwar wegen seiner kolossalen Unbeständigkeit nicht isoliert werden, wurde aber durch die

---

[1]) Landau, Inaug.-Dissert. Berlin 1892.

[2]) Wallach, Lehmann, Ann. 237^{249}.

Art der Einwirkung von primären und sekundären Aminen auf seine chloroformische Auflösung, welche Reaktion Amidine von den Formeln $CH_3C\begin{matrix}NHR\\NC_6H_5\end{matrix}$ und $CH_3C\begin{matrix}NR_2\\NC_6H_5\end{matrix}$ ergab, zur Genüge konstatiert.

Unter Amidinen versteht man solche Körper, welche sich von den Säureamiden $RCONH_2$ und $RCONHR_1$ durch Austausch von Sauerstoff gegen die Imidgruppe NH oder NR ableiten.

In der Litteratur finden wir zuerst über solche Körper von A. W. Hoffmann[1]) berichtet, der sie Diamine nannte. Hoffmann erhielt bei der Einwirkung von PCl_3 auf ein Gemisch von Anilin mit Acetanilid, oder besser mit Chloracetyl, auch bei der direkten Einwirkung von PCl_3 auf Anilin und Essigsäure, eine Base von der Formel $CH_3C\begin{matrix}NHC_6H_5\\NC_6H_5,\end{matrix}$ welche er als Aethenyldiphenyldiamin bezeichnete. Die Endung Diamin ist später durch die Wallach'sche Bezeichnung Amidin ersetzt worden.

Nach der Methode von Hoffmann ist eine ganze Reihe von Amidinen gewonnen worden. Die bei dieser Reaktion auftretenden Zwischenprodukte wurden unbeachtet gelassen.

Erst Wallach[2]) gelang es, diese Reaktion völlig aufzuklären.

Bekanntlich gehen die Säureamide bei der Destillation mit P_2O_5 oder PCl_5 in Nitrile über. Man glaubte längere Zeit, dass das Phosphorpentachlorid wie das Phosphorsäureanhydrid nur wasserentziehend wirkt.

Schon Gerhardt[3]) stellte die Behauptung auf, dass die Wirkungsweise des PCl_5 eine ganz andere sei, wie des P_2O_5. Er giebt an, dass bei der Einwirkung von PCl_5 auf Säureamide zunächst gechlorte, leicht zersetzliche Zwischenprodukte entstehen. Da aber ihm nicht gelungen ist, solche Zwischenprodukte zu isolieren, kamen seine Angaben nicht eher zur Geltung, bis Wallach diese Umsetzungen eingehend untersucht hat.

---

[1]) A. W. Hoffmann, Ztschr. Chem. 1866[161].
[2]) Wallach, Ann. 184[1], 214[193].
[3]) Gerhardt, Ann. 108[214].

Auch Wallach ist es nur in einzelnen Fällen geglückt, die gechlorten Zwischenprodukte zu fassen und zu analysieren; seine Zahlen sind indessen nur Annäherungswerte.

Aus seinen Arbeiten geht folgendes hervor: Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Säureamide wird jedesmal der Sauerstoff durch Chlor ersetzt, und es entstehen auf diese Weise Amidchloride, $RCONHR_1 + PCl_5 = RCCl_2NHR_1 + POCl_3$. Die Amidchloride gehen beim schwachen Erhitzen in Imidchloride über, indem sie ein Molekül HCl verlieren. $RCCl_2NHR_1 = RC{<}^{NR_1}_{Cl} + HCl$. Ist $R_1 = H$, so entsteht beim stärkeren Erhitzen des Imidchlorids das entsprechende Nitril. $RC{<}^{NH}_{Cl} = RCN + HCl$. Ist R_1 ein Kohlenwasserstoffradikal, so entstehen chlorhaltige Basen, deren Besprechung nicht in das Bereich meiner Arbeit gehört.

Lässt man aber auf die oben genannten Amidchloride und Imidchloride primäre Amine einwirken, so entstehen Amidine.

$$RCCl_2NHR_1 + NH_2R_2 = RC{<}^{NR_2}_{NHR_1} + 2HCl$$

$$RC{<}^{NR_1}_{Cl} + NH_2R_2 = RC{<}^{NR_2}_{NHR_1} + HCl.$$

Um dieselbe Zeit versuchte auch Bernthsen[1]) zu Amidinen zu gelangen, indem er auf Thiamide primäre und sekundäre Amine einwirken liess. Er hoffte Amidine nach folgenden Gleichungen zu erhalten:

$$RC{<}^{SH}_{NH} + NH_2R_1HCl = RC{<}^{NHR_1}_{NH}HCl + H_2S$$

$$RC{<}^{SH}_{NH} + NHR_1R_2HCl = RC{<}^{NR_1R_2}_{NH}HCl + H_2S$$

Er erhielt aber jedesmal Gemische von zwei Amidinen, von denen eins das nach den oben angeführten Gleichungen zu erwartende war, das andere aber das Produkt einer sekundären Reaktion, nämlich der Einwirkung des salzsauren Amins auf das entstandene Amidin, wie aus folgender Gleichung ersichtlich ist.

---

[1]) Bernthsen, Ann. 184^{321}.
„ „ 184^{340}.

$$RC\begin{matrix}\diagup SH\\ \diagdown NH\end{matrix} + NH_2R_1HCl = RC\begin{matrix}\diagup NHR_1\\ \diagdown NH\end{matrix}HCl + H_2S$$

$$RC\begin{matrix}\diagup NHR_1\\ \diagdown NH\end{matrix}HCl + NH_2R_1HCl = RC\begin{matrix}\diagup NHR_1\\ \diagdown NR_1\end{matrix}HCl + NH_3 + HCl$$

Die beiden Amidine konnte er nicht von einander trennen.

Einheitliche Amidine gelang es Bernthsen zu gewinnen, indem er salzsaure Amine auf Nitrile einwirken liess.

Erhitzte er salzsaures Amin mit Nitril im geschlossenen Rohr auf 170°, so verlief die Reaktion nach folgender Gleichung:

$$R{-}C{\equiv}N + NH_2R_1HCl = RC\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NR_1\end{matrix}HCl.$$

Erhitzte er aber den Rohrinhalt auf 230—240°, so bleibt die Reaktion nicht beim Körper $RC\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NR_1\end{matrix}$ stehen, sondern auf letzteren wirkt noch weiter salzsaures Amin ein.

$$RC\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NR_1\end{matrix}HCl + NH_2R_1HCl = RC\begin{matrix}\diagup NHR_1\\ \diagdown NR_1\end{matrix}HCl + HCl + NH_3.$$

Die bis jetzt bekannten Amidinsynthesen sind mit grossen Schwierigkeiten verknüpft und liefern geringe Ausbeuten.

Durch Einwirkung von Phosgen auf Acetanilid und Zusammenbringen des Reaktionsproduktes, ohne es aus seinem Lösungsmittel auszuscheiden, mit Aminen erhielt ich auf sehr leichte Art eine ganze Reihe von neuen Amidinen. Nur in einigen Fällen waren die Ausbeuten gering.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Darstellung des β-Dinaphtylamins.

Es wurden bei der Darstellung des β-Dinaphtylamins die Angaben von Klopsch[1]) benutzt. In einer grossen tubulierten Retorte wurden 500 gr β-Naphtylamin geschmolzen, und in die Schmelze, die im Ölbade auf 170—190° erhitzt wurde, trockne Salzsäure so lange eingeleitet, bis dieselbe aus der Retorte unabsorbiert zu entweichen begann. Nach dem Erkalten musste die Retorte zerschlagen werden, um die Masse herauszubekommen. Der harte Kuchen wurde im Mörser fein zerrieben und mit Wasser ausgekocht, wobei das bei der Reaktion gebildete Chlorammonium in Lösung ging. Der Rückstand konnte direkt aus siedendem Benzol umkrystallisiert werden.

Das β-Dinaphtylamin krystallisiert aus dem Benzol beim Erkalten in grossen weissen Blättern, die bei 170,5° schmelzen, Das Produkt war ziemlich rein und die Ausbeute quantitativ.

Darstellung des β-Dinaphtylharnstoffchlorids.

$$CO\begin{cases}Cl\\ \cdot N(C_{10}H_7)_2.\end{cases}$$

Das β-Dinaphtylharnstoffchlorid wurde nach der Methode von Kühn und Landau[2]) dargestellt. Es wurden jedesmal 20 gr β-Dinaphtylamin in 600 gr Benzol gelöst und zur warmen Lösung 40 gr 20 % toluolischer Phosgenlösung hinzugefügt. Nach 46 Stunden wurde die Benzollösung vom

[1]) Klopsch, B. 18^{1586}.

[2]) Kühn, Landan, B. $23^{811,\ 2161}$.

ausgeschiedenen salzsauren β-Dinaphtylamin abfiltriert und eingedampft. Der Rückstand aus Eisessig öfters umkrystallisiert schmolz bei 172°.

Das Harnstoffchlorid krystallisiert aus Eisessig in weissen blumenkohlartigen Gruppen.

Bei späteren Darstellungen wurde das β-Dinaphtylamin in Toluol gelöst, wobei mit kleineren Mengen des Lösungsmittels operiert werden konnte. Die Ausbeute, die überhaupt sehr gut ist, wurde dadurch nicht beeinträchtigt.

C- und H-Bestimmung.

0,2266 gr Substanz ergaben 0,634 gr CO_2 und 0,0901 gr H_2O.

Berechnet für $CO<^{Cl}_{N(C_{10}H_7)_2}$:	Gefunden:
C = 76,02 %	C = 76,30 %
H = 4,23 %	H = 4,42 %

Einwirkung von Silbercyanid auf β-Dinaphtylharnstoffchlorid.

Zuerst arbeitete ich genau nach der Vorschrift von Landau[1]) in der Hoffnung, sein Cyanid zu erhalten.

3,2 gr Harnstoffchlorid und 1,5 gr Silbercyanid wurden bei Gegenwart von etwas absolutem Alkohol im Einschlussrohr auf 200—220° 7—8 Stunden erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entwich Blausäure. Der Rohrinhalt wurde mit heissem Alkohol behandelt und vom gebildeten Chlorsilber und überschüssigem Silbercyanid abfiltriert. Die alkoholische Lösung wurde auf ein kleines Volumen eingedampft.

Beim Erkalten schieden sich aus dem Alkohol kleine weisse Nadeln aus, die aus wenig warmem Alkohol öfters umkrystallisiert bei 102° schmolzen und chlorfrei waren.

C- und H-Bestimmung.

0,2375 gr Substanz ergaben 0,6993 gr CO_2 und 0,1233 gr H_2O.

Berechnet für $CO<^{CN}_{N(C_{10}H_7)_2}$:	Gefunden:
C = 81,99 %	C = 80,69 %
H = 4,35 %	H = 5,77 %

[1]) Landau, Inaug.-Dissert. Berlin 1892.

I. N-Bestimmung.

0,0677 gr Substanz ergaben 2,6 ccm N. Bar. = 755,5 mm Temper. = 17,5°.

II. N-Bestimmung.

0,1357 gr Substanz ergaben 5,1 ccm N. Bar. = 753 mm Temper. = 15,5°.

Berechnet für $CO\begin{matrix}CN\\N(C_{10}H_7)_2\end{matrix}$: Gefunden:

N = 8,7 % 1. N = 4,42 %
2. N = 4,36 %
Mittel 4,39 %

Die Analyse stimmt nicht für das erwartete Cyanid, wohl aber für ein β-Dinaphtylcarbaminsäureaetylester von der Formel $CO\begin{matrix}OC_2H_5\\N(C_{10}H_7)_2\end{matrix}$.

Der Körper verlangt:	Gefunden:
C = 80,94 %	C = 80,69 %
H = 5,57 %	H = 5,77 %
N = 4,11 %	N = 4,39 %

Das Auftreten von Blausäure erklärt die Reaktion. Der Alkohol ist mit in Reaktion getreten, wie die folgende Gleichung zeigt.

$$CO\begin{matrix}Cl\\N(C_{10}H_7)_2\end{matrix} + Ag\,CN + H\,O.C_2H_5 =$$
$$= CO\begin{matrix}OC_2H_5\\N(C_{10}H_7)_2\end{matrix} + AgCl + HCN.$$

Es ist mir nicht gelungen, das erwartete Cyanid im Gegensatze zu den Angaben Landau zu erhalten, obwohl ich die Reaktion des öfteren wiederholt habe, wobei immer wieder das Urethan entstand. Wodurch diese Verschiedenheit der Resultate zu erklären ist, weiss ich nicht.

Obwohl die Analyse über die Identität des besagten Urethans keinen Zweifel lässt, habe ich doch zur Beseitigung jeden Bedenkens dieses Urethan auf andere Weise dargestellt, nämlich durch

Einwirkung von Natriumalkoholat auf β-Dinaphtylharnstoffchlorid.

1,8 gr Harnstoffchlorid wurden in Alkohol-Benzol gelöst, dazu 0,1 gr Natrium, in absol. Alkohol gelöst, hinzugefügt und

am Rückflusskühler 5—6 Stunden gekocht. Nach Verjagen des Alkohol-Benzols wurde der Rückstand mit heissem Wasser vom Chlornatrium befreit und aus heissem Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Es resultierte das Urethan vom Smp. 102°.

C- und H-Bestimmung.

0.2154 gr Substanz ergaben 0,6347 gr CO_2 und 0,1142 gr H_2O.

Berechnet für $CO\begin{matrix}N(C_{10}H_7)_2\\OC_2H_5\end{matrix}$:	Gefunden:
C = 80,94 %	C = 80,77 %
H = 5,57 %	H = 5,89 %

Der Körper auf die eine oder andere Art dargestellt ist in Ligroin und Wasser unlöslich, schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig.

Ich setzte die Versuche zur Gewinnung des Cyanides $CO\begin{matrix}CN\\N(C_{10}H_7)_2\end{matrix}$ fort. In der Annahme, dass der Alkohol bei der Einwirkung von Silbercyanid die Reaktion modifiziere, erhitzte ich das Harnstoffchlorid mit AgCN im Einschlussrohr allein ohne Lösungsmittel bei verschiedenen Temperaturen. Dabei beobachtete ich, dass bei 220° gar keine Reaktion eintrat, während eine höhere Erhitzung eine vollständige Verharzung zur Folge hatte. Auch wenn ich das Chlorid mit AgCN bei Gegenwart von Benzol erhitzte, beobachtete ich, selbst bis 260° erhitzt, gar keine Reaktion.

Ich versuchte nun mit $Hg(CN)_2$ mein Ziel zu erreichen. Es ist eine bekannte Thatsache, dass manche Chloride beim Destillieren mit $Hg(CN)_2$ glatt in Cyanide übergehen, wie schon Wöhler mit dem Benzoylchlorid beobachtet hat.

Ich erhitzte zu diesem Zwecke eine innige Mischung von Chlorid mit $Hg(CN)_2$ in einer kleinen Retorte im Ölbade bei allmählich steigender Temperatur. Es entwickelten sich dabei bei 200° grosse Mengen von HCN, und bei weiterem bis auf 260° Erhitzen bildete sich in der Retorte eine schwarze blasige Masse, aus der ich mit verschiedenen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Benzol und Eisessig, mich vergebens bemühte, krystallisierbare Produkte zu erhalten.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf β-Dinaphtylharnstoffchlorid.

$$CO\begin{cases}NHNHC_6H_5\\N(C_{10}H_7)_2\end{cases}$$

β-Dinaphtylphenylsemicarbazid.

3 gr Harnstoffchlorid wurden mit 1,95 gr Phenylhydrazin (1 Mlk. : 2 Mlk.) bei Gegenwart von Benzol im Einschlussrohr auf 120—140° 3 Stunden erhitzt. Der Inhalt des Rohres wurde zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit heissem Wasser behandelt, wobei salzsaures Phenylhydrazin in Lösung ging, und mit warmem Alkohol nachgewaschen. Es blieb ein weisser Körper zurück, der aus heissem Eisessig umkrystallisiert, bei 211° schmolz. Der Körper ist unlöslich in Ligroin und Aether; sehr schwer löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Benzol und Eisessig, leicht löslich in heissem Benzol und Eisessig.

Die Reaktion ist nach folgender Gleichung verlaufen:

$$CO\begin{cases}Cl\\N(C_{10}H_7)_2\end{cases} + 2\,NH_2NHC_6H_5 =$$
$$= CO\begin{cases}NHNHC_6H_5\\N(C_{10}H_7)_2\end{cases} + NH_2NHC_6H_5HCl$$

C- und H-Bestimmung.

0,2613 gr Substanz ergaben 0,7678 gr CO_2 und 0,1288 gr H_2O.

N-Bestimmung.

0,0729 gr Substanz ergaben 6,6 ccm N. Bar. = 765,5 mm. Temper. = 17°.

Berechnet für:	Gefunden:
$CO\begin{cases}NHNHC_6H_5\\N(C_{10}H_7)_2\end{cases}$	
C = 80,39 %	C = 80,14 %
H = 5,21 %	H = 5,47 %
N = 10,42 %	N = 10,62 %

Es ist mir auf diese Weise gelungen, ein dreifach substituiertes Semicarbazid darzustellen.

Bisher sind nur zweifach substituierte Semicarbazide bekannt, wie zum Beispiel das Diphenylsemicarbazid, welches durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenylcyanat entsteht. $C_6H_5NHNH_2 + C_6H_5NCO = CO\begin{cases}NHNHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases}$.

Einwirkung von Piperidin auf β-Dinaphtylharnstoffchlorid.

$$CO\begin{matrix}NC_5H_{10}\\N(C_{10}H_7)_2\end{matrix}$$

β-Dinaphtylpiperidylharnstoff.

2½ gr Harnstoffchlorid wurden auf dem Wasserbade in 50 gr Benzol gelöst, dazu 1,3 gr Piperidin hinzugefügt und am Rückflusskühler 3—4 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Benzol verjagt; der Rückstand wurde mit Wasser gewaschen und aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert. Es scheidet sich ein krystallinischer Körper aus, der in Ligroin unlöslich, in Aether, kaltem Alkohol schwer, heissem Alkohol, Benzol und Eisessig leicht löslich ist und bei 135° schmilzt.

C- und H-Bestimmung.

0,2464 gr Substanz ergaben 0,7415 gr CO_2 und 0,1480 gr H_2O.

N-Bestimmung.

0,2492 gr Substanz ergaben 15,2 ccm N. Barom. = 771,5 mm. Temper. 14°.

Berechnet für: $CO\begin{matrix}NC_5H_{10}\\N(C_{10}H_7)_2\end{matrix}$	Gefunden:
C = 82,10 %	C = 82,06 %
H = 6,32 %	H = 6,65 %
N = 7,37 %	N = 7,31 %

Die Bildung dieses Körpers geschieht gemäss der folgenden Gleichung:

$$CO\begin{matrix}N(C_{10}H_7)_2\\Cl\end{matrix} + 2\,NHC_5H_{10} = CO\begin{matrix}N(C_{10}H_7)_2\\NC_5H_{10}\end{matrix} + NHC_5H_{10}HCl.$$

Einwirkung von Benzylamin auf β-Dinaphtylharnstoffchlorid.

β-Dinaphtylbenzylharnstoff.

$$CO\begin{matrix}NHCH_2C_6H_5\\N(C_{10}H_7)_2\end{matrix}.$$

β-Dinaphtylharnstoffchlorid und Benzylamin wirken am besten auf einander in Toluollösung ein.

1,5 gr Harnstoffchlorid in Toluol gelöst und 1 gr Benzylamin wurden am Rückflusskühler auf dem Sandbade 3—4 Stunden erhitzt. Das Toluol wurde verjagt, der Rückstand mit heissem Wasser vom salzsauren Benzylamin befreit und aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert. Es scheidet sich nach einiger Zeit ein weisser krystallinischer Körper aus, der in Ligroin unlöslich, in Aether, Alkohol löslich, in Benzol und Eisessig leicht löslich ist und bei 148° schmilzt. Seine Bildung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$CO\begin{matrix}Cl\\N(C_{10}H_7)_2\end{matrix} + 2\,NH_2CH_2C_6H_5 = CO\begin{matrix}NHCH_2C_6H_5\\N(C_{10}H_7)_2\end{matrix} + NH_2CH_2C_6H_5\,HCl.$$

C- und H-Bestimmung.

0,2035 gr Substanz ergaben 0,6210 gr CO_2 und 0,1043 gr H_2O.

N-Bestimmung.

0,1898 gr Substanz ergaben 11,25 ccm N. Bar. = 760 mm. Temper. = 12,5°.

Berechnet für: $CO\begin{matrix}NHCH_2C_6H_5\\N(C_{10}H_7)_2\end{matrix}$	Gefunden:
C = 83,55 %	C = 83,24 %
H = 5,47 %	H = 5,65 %
N = 6,95 %	N = 6,88 %

Einwirkung von Dibenzylamin auf β-Dinaphtylharnstoffchlorid.

β-Dinaphtyldibenzylharnstoff.

$$CO\begin{matrix}N(CH_2C_6H_5)_2\\N(C_{10}H_7)_2\end{matrix}$$

2 gr Harnstoffchlorid wurden mit 2,4 gr Dibenzylamin (1 Mlk. : 2 Mlk.) im Einschlussrohr bei Gegenwart von etwas Benzol auf 190—200° 3½ Stunden erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit heissem Benzol behandelt, und die Benzollösung vom salzsauren Dibenzylamin abfiltriert und eingedampft. Es blieb ein weisser Körper zurück, der aus Aether in kleinen Nadeln krystallisiert und bei 118° schmilzt. Der Körper ist unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig. Er destilliert über 300° unzersetzt und

verbrennt schwer, weshalb bei der Verbrennung die grösste Sorgfalt geboten ist. Der Vorgang bei der Darstellung des vorstehend beschriebenen Körpers wird ausgedrückt durch:

$$CO\begin{matrix}Cl\\N(C_{10}H_7)_2\end{matrix} + NH(CH_2C_6H_5)_2 = CO\begin{matrix}N(CH_2C_6H_5)_2\\N(C_{10}H_7)_2\end{matrix} + NH(CH_2C_6H_5)_2HCl.$$

C- und H-Bestimmung.

0,2481 gr Substanz ergaben 0,7792 gr CO_2 und 0,1338 gr H_2O.

N-Bestimmung.

0,1898 gr Substanz ergaben 9,5 ccm N. Bar. = 743 mm, Temper. = 18°.

Berechnet für: $CO\begin{matrix}N(CH_2C_6H_5)_2\\N(C_{10}H_7)_2\end{matrix}$	Gefunden:
C = 85,37 %	C = 85,65 %
H = 5,69 %	H = 5,99 %
N = 5,69 %	N = 5,67 %

Einwirkung von Isobutylamin auf β-Dinaphtylharnstoffchlorid.

β-Dinaphtylisobutylharnstoff.

$$CO\begin{matrix}NHC_4H_9\\N(C_{10}H_7)_2\end{matrix}$$

1 gr Harnstoffchlorid und 0,5 gr Isobutylamin wurden im Einschlussrohr bei Gegenwart von etwas Benzol 4—5 Stunden auf 130—140° erhitzt. Die Benzollösung wurde vom ausgeschiedenen salzsauren Isobutylamin abfiltriert, auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Ligroin versetzt. Es krystallisierte nach kurzer Zeit ein weisser Körper heraus, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin constant bei 145° schmolz. Schon beim Eindampfen des Benzols schieden sich an den Wänden des Gefässes zu kleinen Sternen gruppierte Nadeln aus. Der Körper ist unlöslich in Ligroin, löslich in Aether, Alkohol, sehr leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform. Die Reaktion vollzog sich nach der Gleichung:

$$CO\begin{matrix}N(C_{10}H_7)_2\\Cl\end{matrix} + 2NH_2C_4H_9 = CO\begin{matrix}NHC_4H_9\\N(C_{10}H_7)_2\end{matrix} + NH_2C_4H_9HCl.$$

C- und H-Bestimmung.

0,1912 gr Substanz lieferten 0,5692 gr CO_2 und 0,1172 gr H_2O.

N-Bestimmung.

0,1010 gr Substanz ergaben 6,7 ccm N. Barom. = 770 mm Temper. = 16°.

Berechnet für:	Gefunden:
$CO{<}^{NHC_4H_9}_{N(C_{10}H_7)_2}$	
C = 81,52 %	C = 81,19 %
H = 6,52 %	H = 6,81 %
N = 7,61 %	N = 7,86 %

Anschliessend daran versuchte ich aus Piperidin und Phosgen das Piperidylharnstoffchlorid darzustellen, was mir, wie ich gleich im Voraus bemerke, auch gelang, aber durch Einhaltung ganz bestimmter Vorsichtsmassregeln.

Das Piperidylharnstoffchlorid ist zwar schon von Wallach und Lehmann[1]) durch Destillation von Piperidyloxaminsäure mit PCl_5 dargestellt worden, aber die Reaktion verläuft nicht glatt und die Ausbeute ist sehr gering.

Piperidylharnstoffchlorid

$$CO{<}^{Cl}_{NC_5H_{10}}$$

gewonnen durch Einwirkung von Phosgen auf Piperidin.

Zur Darstellung des Piperidylharnstoffchlorids verfuhr ich folgenderweise:

20 gr Piperidin wurden mit 300 gr Benzol verdünnt, und die Flüssigkeit in 60 gr 20% toluolischer Phosgenlösung unter ständigem Umrühren und Eiskühlung hineingetröpfelt. Eine Reaktion tritt sofort ein, und es scheidet sich in grosser Menge salzsaures Piperidin aus.

$$2\,NHC_5H_{10} + COCl_2 = CO{<}^{Cl}_{NC_5H_{10}} + NHC_5H_{10}HCl.$$

Die Benzollösung wurde nach einigen Minuten rasch abfiltriert und das Benzol auf dem Wasserbade abdestilliert. Der Rückstand wurde für sich aus einem kleinen Destillations-

[1]) Ann. 237[249].

kölbchen destilliert. Das Piperidylharnstoffchlorid ist eine dicke, wasserhelle Flüssigkeit, die bei 237—238° siedet. Der Körper zersetzt sich an der Luft, indem er Wasser anzieht, in CO_2 und salzsaures Piperidin.

$$CO\begin{matrix}Cl\\ NC_5H_{10}\end{matrix} + H_2O = CO_2 + NHC_5H_{10}HCl.$$

Er muss deshalb in trocknen, luftdicht schliessenden Gefässen aufbewahrt werden.

Cl-Bestimmung.

0,2347 gr Substanz ergaben 0,2270 gr AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$CO\begin{matrix}Cl\\ NC_5H_{10}\end{matrix}$	
$Cl = 24{,}07\,\%$	$Cl = 23{,}93\,\%$

Das Piperidylharnstoffchlorid ist bedeutend reaktionsfähiger, wie das β-Dinaphtylharnstoffchlorid. Mit Aminen, in der Kälte ohne Lösungsmittel zusammengebracht, reagiert es unter grosser Wärmeentwickelung mit ungemeiner Heftigkeit. Ich arbeitete deshalb in benzolischer Lösung.

Einwirkung von Benzylamin auf Piperidylharnstoffchlorid.

Piperidylbenzylharnstoff.

$$CO\begin{matrix}NHCH_2C_6H_5\\ NC_5H_{10}\end{matrix}$$

2 Mlk. Benzylamin wurden mit 1 Mlk. Harnstoffchlorid in Benzol zusammengebracht. Die Reaktion tritt schon in der Kälte ein, indem sich salzsaures Benzylamin ausscheidet.

$$CO\begin{matrix}Cl\\ NC_5H_{10}\end{matrix} + 2NH_2CH_2C_6H_5 = CO\begin{matrix}NHCH_2C_6H_5\\ NC_5H_{10}\end{matrix} + NH_2CH_2C_6H_5HCl.$$

Das Ganze wurde zur Trockne eingedampft, und der Rückstand so lange mit kochendem Wasser gewaschen, bis alles salzsaure Salz weg war. Es bleibt ein Öl zurück, welches beim Erkalten fest wird. Aus verdünntem Alkohol scheidet sich der Körper in weissen Blättchen aus, die nach öfterem Umkrystallisieren constant bei 100° schmelzen. Der Körper ist in Ligroin fast unlöslich, leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform.

C- und H-Bestimmung.

0,1836 gr Substanz ergaben 0,4815 gr CO_2 und 0,1399 gr H_2O.

N-Bestimmung.

0,1735 gr Substanz ergaben 20,2 ccm N. Barom. = 760 mm, Temper. = 25°.

Berechnet für:	Gefunden:
$CO\begin{matrix}NHCH_2C_6H_5\\NC_5H_{10}\end{matrix}$	
C = 71,56 %	C = 71,51 %
H = 8,26 %	H = 8,44 %
N = 12,84 %	N = 13,07 %

Einwirkung von Dibenzylamin auf Piperidylharnstoffchlorid.

Piperidyldibenzylharnstoff.

$$CO\begin{matrix}N(CH_2C_6H_5)_2\\NC_5H_{10}\end{matrix}$$

2 Mlk. Dibenzylamin wurden ebenfalls mit 1 Mlk. Harnstoffchlorid in Benzol zusammengebracht, und das Benzol auf dem Wasserbade verjagt. Der Rückstand, mit heissem Wasser vom salzsauren Dibenzylamin befreit, wurde aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Der Körper scheidet sich in grossen Oktaedern aus und schmilzt bei 103°. Er ist fast unlöslich in Ligroin, löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig. Der Körper bildete sich nach der Gleichung:

$$CO\begin{matrix}Cl\\NC_5H_{10}\end{matrix} + 2\,NH(CH_2C_6H_5)_2 = CO\begin{matrix}N(CH_2C_6H_5)_2\\NC_5H_{10}\end{matrix} + NH(CH_2C_6H_5)_2HCl.$$

C- und H-Bestimmung.

0,2639 gr Substanz ergaben 0,7545 gr CO_2 und 0,1864 gr H_2O.

N-Bestimmung.

0,1510 gr Substanz ergaben 12,3 ccm N. Barom. = 748,5 mm. Temper. = 18°.

Berechnet für:	Gefunden:
$CO\begin{matrix}N(CH_2C_6H_5)_2\\NC_5H_{10}\end{matrix}$	
C = 77,92 %	C = 77,97 %
H = 7,79 %	H = 7,85 %
N = 9,09 %	N = 9,31 %

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Piperidylharnstoffchlorid.

Piperidylphenylsemicarbazid.

$$CO\begin{matrix}NH\,NHC_6H_5\\NC_5H_{10}\end{matrix}$$

1 Mlk. Harnstoffchlorid brachte ich in Benzol mit 2 Mlk. Phenylhydrazin zusammen. Schon in der Kälte reagierten die beiden Körper auf einander nach der Gleichung:

$$CO\begin{matrix}Cl\\NC_5H_{10}\end{matrix} + 2\,NH_2\,NHC_6H_5 =$$
$$= CO\begin{matrix}NH\,NHC_6H_5\\NC_5H_{10}\end{matrix} + NH_2\,NHC_6H_5\,HCl.$$

Ich verjagte zunächst das Benzol durch Eindampfen der ganzen Masse auf dem Wasserbade und behandelte den Rückstand mit heissem Wasser, um ihn vom salzsauren Phenylhydrazin zu befreien. Den zurückgebliebenen Körper krystallisierte ich aus Alkohol um, wobei sich kleine weisse Nadeln ausschieden, die chlorfrei waren und sich bei 183° unter Zersetzung bräunten. Bei 192° war die Zersetzung des Körpers eine vollständige.

In Ligroin ist der Körper unlöslich, in Aether und kaltem Alkohol schwer löslich, in warmem Alkohol, Benzol und Eisessig leicht löslich.

C- und H-Bestimmung.

0,1713 gr Substanz lieferten 0,4120 gr CO_2 und 0,1228 H_2O.

N-Bestimmung.

0,0740 gr Substanz ergaben 18,3 ccm N. Barom. = 759,5 mm. Temper. = 21°.

Berechnet für: $CO\begin{matrix}NH\,NHC_6H_5\\NC_5H_{10}\end{matrix}$	Gefunden:
C = 65,75 %	C = 65,6 %
H = 7,76 %	H = 7,97 %
N = 19,18 %	N = 19,48 %

Von der Darstellung weiterer Derivate des Piperidylharnstoffchlorids habe ich Abstand genommen, da die im Folgenden zu beschreibende Arbeit meine Zeit vollständig in Anspruch nahm.

Ueber die Einwirkung von Phosgen auf Acetanilid.

Neue Synthese von Imidchloriden und Amidinen.

Ueber die Einwirkung von Phosgen auf acylierte Amine, welche noch eine Imidgruppe haben, ist in der Litteratur nichts zu finden. In dem Glauben, dass auf solche acylierte Amine Phosgen unter Bildung von Harnstoffchloriden einwirken müsse, wie es zum Beispiel bei gewöhnlichen sekundären Aminen der Fall ist, brachte ich Acetanilid in Benzol gelöst mit Phosgen zusammen. Ich schicke voraus, dass die Reaktion zwar in dem gehofften Sinne verläuft, dass aber das entstehende Harnstoffchlorid von der Formel $CO \begin{matrix} Cl \\ N \end{matrix} \begin{matrix} COCH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}$ ein so unbeständiger Körper ist, dass es ihn auf keine Weise zu fassen gelingt. Es zerfällt dieser Körper schon während der Reaktion, respektive gleich nach eingetretener Reaktion in Kohlensäure und ein Imidchlorid nach der Formel:

$$CO \begin{matrix} Cl \\ N \end{matrix} \begin{matrix} COCH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix} = CO_2 + CH_3C \begin{matrix} NC_6H_5 \\ Cl \end{matrix}$$

Dieses Imidchlorid reagiert sehr leicht mit den verschiedenen Aminen, so dass ich auf diese Weise in den Stand gesetzt wurde, eine Reihe von neuen Amidinen zu gewinnen, welche ich im folgenden beschreibe.

Bevor ich zur näheren Charakteristik der neuen Amidine schreite, will ich zuvörderst den allgemeinen Verlauf der Reaktion und die genau inne zu haltende Vorschrift erläutern.

Giebt man zu 2 gr Acetanilid in 20 gr Chloroform[1]) gelöst die berechnete Menge Phosgen (15 gr 20% toluolischer Phosgenlösung), so entsteht binnen einigen Minuten ein weisser Niederschlag, welches abfiltriert als salzsaures Ace-

[1]) Bei meinen ersten Versuchen nahm ich zur Lösung des Acetanilids statt des Chloroforms Benzol, da letzteres aber nur wenig Acetanilid auflöst uud auch nur in der Wärme, so verwendete ich bei allen späteren Reaktionen immer Chloroform, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich grosse Mengen Acetanilid auflöst.

Auch der Umstand, dass das Chloroform einen niedrigeren Siedepunkt hat, wie das Benzol, scheint bei der Reaktion von grossem Vorteil zu sein, da das Imidchlorid bei höherer Temperatur sich zersetzt.

tanilid erkannt wird. Er giebt an der Luft schon Salzsäure ab, und beim Lösen in heissem Wasser oder stark verdünntem Alkohol krystallisiert reines Acetanilid heraus, welches durch den Smp. 113° und die Krystallform identifiziert wird, während in der Mutterlauge Salzsäure nachzuweisen ist. Das chloroformische Filtrat giebt beim Eindampfen CO_2 von sich, und aus der stark eingeengten Lösung scheidet sich beim Erkalten ein weisser Körper aus, der chlorhaltig war. Als ich denselben aus Benzol umkrystallisierte, kam wieder reines Acetanilid heraus, und Chlor war abgespalten. Ich wiederholte nun die Reaktion in der Absicht, den fraglichen chlorhaltigen Körper direkt zu verbrennen, ohne ihn umzukrystallisieren. Der Körper stellte weisse, sandig aussehende Krystalle vor, welche unter dem Mikroskop das Aussehen quadratischer Blättchen hatten.

N-Bestimmung.

0,1962 gr Substanz ergaben 17,55 ccm N. Barom. = 751,5 mm. Temperatur = 17°.

Cl-Bestimmung.

0,2372 gr Substanz ergaben 0,1918 gr Ag.Cl.

Berechnet für: $CH_3C\langle^{NC_6H_5}_{Cl}$	Gefunden:
N = 9,12 %	N = 9,9 %
Cl = 23,13 %	Cl = 20,0 %

Die Analyse zeigt einen Mehrgehalt von Stickstoff und einen Mindergehalt von Chlor, was dadnrch zu erklären ist, dass das Imidchlorid schon teilweise durch Wasseraufnahme an der Luft in HCl und Acetanilid zerfallen ist.

$$CH_3C\langle^{NC_6H_5}_{Cl} + H_2O = CH_3CONHC_6H_5 + HCl.$$

Es ist mir nicht gelungen, reines Imidchlorid auszuscheiden.

Am sichersten wird das Vorliegen des fraglichen Imidchlorids durch die Art seiner Einwirkung auf Anilin bewiesen, wobei ich das schon bekannte Aethenyldiphenylamidin erhielt.

$$CH_3C\begin{matrix}Cl\\NC_6H_5\end{matrix} + 2\,NH_2C_6H_5 =$$
$$= CH_3C\langle^{NHC_6H_5}_{NC_6H_5} + NH_2C_6H_5HCl.$$

Aethenyldiphenylamidin.

$$CH_3C\begin{matrix}NHC_6H_5\\NC_6H_5\end{matrix}$$

Wird nämlich die chloroformische Lösung des Imidchlorids ohne weiteres Eindampfen, nachdem durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade das überschüssige Phosgen verjagt ist, mit 2 gr Anilin versetzt, so entsteht sofort ein weisser Niederschlag von salzsaurem Anilin. Es wird jetzt die ganze Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand nach Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure mit Wasser und Aether geschüttelt. Es entstehen zwei klare Schichten. In der oberen Aetherschicht befindet sich nicht in Reaktion getretenes Acetanilid, während in der unteren Wasserschicht das neue salzsaure Amidin nebst salzsaurem Anilin sich vorfindet. Diese Lösung wird mit NaOH alkalisch gemacht, mit Aether extrahiert, letzterer mit $CaCl_2$ getrocknet und verdunstet. Der Rückstand, durch längeres Verdampfen auf dem Wasserbade vom Anilin befreit, wird aus Alkohol auf Zusatz von Wasser umkrystallisiert. Der Körper stellt kleine weisse Nadeln dar, welche bei 131—132° schmelzen, und ist in allen bekannten Lösungsmitteln, wie Ligroin, Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig ausserordentlich leicht löslich. Unlöslich in Wasser. Beim Erhitzen mit Wasser zerfällt er in Acetanilid und Anilin nach der Gleichung $CH_3C\begin{matrix}NHC_6H_5\\NC_6H_5\end{matrix} + H_2O =$
$= CH_3CONHC_6H_5 + NH_2C_6H_5$.

C- und H-Bestimmung.

0,2022 gr Substanz ergaben 0,5918 gr CO_2 und 0,1257 gr H_2O.

N-Bestimmung.

0,0578 gr Substanz ergaben 6,95 ccm N. Barom. 765 mm. Temper. = 28°.

Berechnet für: $CH_3C\begin{matrix}NHC_6H_5\\NC_6H_5\end{matrix}$	Gefunden:
C = 80,0 %	C = 79,82 %
H = 6,67 %	H = 6,91 %
N = 13,33 %	N = 13,39 %

Das Aethenyldiphenylamidin ist von A. W. Hoffmann[1]) zuerst aus Acetanilid, Anilin und PCl_3 dargestellt worden. Später wurde es von Lippmann[2]) aus 2 Mlk. Acetanilid und 1 Mlk. PCl_5 gewonnen. Auch bildet sich der Körper beim Erhitzen von 2 Tln. PCl_3 mit einer abgekühlten Mischung von 1 Tl. Essigsäure mit 3 Tln. Anilin einige Stunden lang auf 160° (Hoffmann[3]). Bernthsen[4]) erhielt das Amidin aus Acetonitril und salzsaurem Anilin bei 230–240° und Wallach[5]) beim Ueberleiten von Salzsäuregas über auf 150° erhitztes Acetanilid.

$$2\,CH_3\,CO\,NHC_6\,H_5 = CH_3\,C\begin{matrix}\diagup NHC_6\,H_5\\ \diagdown NC_6\,H_5\end{matrix} + CH_3\,COOH.$$

Nach Wallach[6]) entsteht auch das Aethenyldiphenylamidin in grösserer Menge beim direkten Erhitzen von Acetanilid mit salzsaurem Anilin.

$$CH_3\,CO\,NH\,C_6\,H_5 + C_6\,H_5\,NH_2\,HCl =$$
$$= CH_3\,C\begin{matrix}\diagup NHC_6\,H_5\\ \diagdown NC_6\,H_5\end{matrix}\,HCl + H_2\,O.$$

Schliesslich gewann noch Jacobson[7]) diesen Körper neben Thioacetanilid durch Einwirkung von $P_2\,S_5$ auf Acetanilid und bei der trockenen Destillation von Thioacetanilid.

Von Salzen dieser Base sind das salzsaure, salpetersaure und das Platindoppelchlorid dargestellt. Das salzsaure Salz ist in Blättchen erhalten worden, während das salpetersaure sich ölartig ausschied und erst nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Ich erwähne dies deshalb, weil die anderen von mir dargestellten Amidine keine gut krystallisierbaren salzsauren und salpetersauren Salze gaben. Nur die Platindoppelchloride fielen sofort beim Zusammenbringen der salzsauren Lösung des Amidins mit einer wässerigen Lösung von Platinchlorid gelb krystallinisch aus.

[1]) Hoffmann, Ztsch. Chem. 1866 [161].
[2]) Beilstein, II. Band. S. 258.
[3]) Hoffmann, J. 1865 [414].
[4]) Bernthsen, Ann. 184 [362].
[5]) Wallach, B. 15 [208].
[6]) Beilstein, II. Bd. S. 258.
[7]) Jacobson, B. 19 [1079].

Aethenyl-o-tolylphenylamidin.

$$CH_3C\begin{cases}NHC_6H_4CH_3\\NC_6H_5\end{cases}$$

Die Darstellung des Aethenyl-o-tolylphenylamidins auf die vorher beschriebene Weise geht sehr leicht von statten.

Ich löste 2 gr Acetanilid in Chloroform und die Lösung versetzte ich mit 15 gr 20 % toluolischer Phosgenlösung. Nach Verlauf von einigen Minuten, eher beim gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade, scheidet sich in grosser Menge salzsaures Acetanilid aus. Ich setzte das Erwärmen ca. $^1/_2$ Stunde fort, ohne das salzsaure Salz abzufiltrieren. Dabei entweicht das überschüssige Phosgen, das salzsaure Acetanilid verliert HCl, und das zurückbleibende Acetanilid löst sich in Chloroform wieder auf. Ich erhielt auf diese Weise eine klare Lösung, die ich mit 2 gr o-Toluidin in Chloroform gelöst versetzte und die Masse zur Trocknis eindampfte. Es blieb ein Oel zurück, welches beim Erkalten fest wurde. Der Kuchen wurde fein zerrieben, mit ein Paar Tropfen Salzsäure angefeuchtet und mit Wasser und Aether geschüttelt. Die wässerige Lösung wurde mit NaOH versetzt und mit Aether extrahiert, letzterer mit $CaCl_2$ 24 Stunden stehen gelassen und verdunstet. Der Rückstand wurde nachher noch längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, wobei das o-Toluidin zum grössten Teil entweicht.

Der gesuchte Körper bleibt in Gestalt einer dickflüssigen Masse zurück, wird aber beim Stehen nach kurzer Zeit fest. Aus Alkohol auf Zusatz von Wasser unkrystallisiert, scheidet er sich in langen, weissen Fäden vom Smp. 131° aus. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform et c. t.

C- und H-Bestimmung.

0,1063 gr Substanz ergaben 0,3128 gr CO_2 und 0,0699 gr H_2O.

N-Bestimmung.

0,1290 gr Substanz ergaben 14,8 ccm N. Barom. = 762,5 mm. Temper. = 26°.

Berechnet für:	Gefunden:
$CH_3C\begin{cases}NHC_6H_4CH_3\\NC_6H_5\end{cases}$	
C = 80,36 %	C = 80,25 %
H = 7,14 %	H = 7,31 %
N = 12,50 %	N = 12,62 %

Salzsaures Aethenyl-o-tolylphenylamidin.

$$CH_3C\begin{matrix}\diagup NHC_6H_4CH_3\\ \diagdown NC_6H_5\end{matrix}HCl$$

Das Salz krystallinisch zu erhalten, ist mir nicht gelungen.

Aus der ätherischen Lösung des Amidins fällt es durch Einleiten von trockner Salzsäure schmierig aus. Die schmierige Masse konnte weder aus Wasser, noch aus Alkokol umkrystallisiert werden.

Zur Darstellung des Salzes löste ich das Amidin in salzsäurehaltigem Wasser und dampfte die Lösung zur Trockne ein. Den Rückstand, der beim Erkalten fest wird, analysierte ich ohne weiteres Umkrystallisieren. Das Salz schmilzt unter vollständiger Zersetzung bei 140—150°.

Cl-Bestimmung.

0,1985 gr Substanz ergaben 0,1081 gr AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$CH_3C\begin{matrix}\diagup NHC_6H_4CH_3\\ \diagdown NC_6H_5\end{matrix}HCl.$	
Cl = 13,47 %	Cl = 13,63 %

Platindoppelsalz.

$$(2\,CH_3C\begin{matrix}\diagup NHC_6H_4CH_3\\ \diagdown NC_6H_5\end{matrix}HCl)\,PtCl_4$$

Die salzsaure Lösung des Amidins habe ich mit der berechneten Menge $PtCl_4$ versetzt. Das Doppelsalz fiel gleich als gelber krystallinischer Körper aus. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser und wurde aus heissem Wasser umkrystallisiert.

Pt-Bestimmung.

0,0950 gr Substanz ergaben 0,0216 gr Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$2\,(CH_3\begin{matrix}\diagup NHC_6H_4CH_3\\ \diagdown NC_6H_5\end{matrix}HCl)\,PtCl_4$	
Pt = 22,86 %	Pt = 22,74 %

Aethenyl-p-tolylphenylamidin.

$$CH_3C\begin{matrix}\diagup NHC_6H_4CH_3\\ \diagdown NC_6H_5\end{matrix}$$

Zunächst stellte ich mir eine chloroformische Lösung des Imidchlorids $CH_3C\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown NC_6H_5\end{matrix}$ dar, indem ich 2 gr Acet-

anilid in $CHCl_3$ gelöst mit 20 gr 20 % toluolischer Phosgenlösung versetzte und die Lösung behufs Verjagung des überschüssigen Phosgens ½ Stunde circa auf dem Wasserbade gelinde erwärmte. Zur so präparierten Lösung gab ich 1.5 gr p-Toluidin in $CHCl_3$ gelöst hinzu und dampfte das Ganze ein. Der Rückstand wurde genau so behandelt, wie bei der Darstellung des Aethenyl-o-tolylphenylamidins, d. i. mit einigen Tropfen HCl angefeuchtet und mit Wasser und Aether geschüttelt. Während in den Aether unangegriffenes Acetanilid hineingeht, bleibt im Wasser das salzsaure Amidin nebst salzsaurem p-Toluidin gelöst.

Die Basen wurden mit NaOH ausgeschieden, mit Aether aufgenommen, und die ätherische Lösung mit $CaCl_2$ getrocknet. Nach Verdunsten des Aethers bleiben die beiden Basen zurück. Der grösste Teil des p-Toluidins konnte schon durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade entfernt werden. Vollständig isoliert wurde das Amidin durch Krystallisation aus Alkohol auf Zusatz von Wasser.

Der neue Körper krystallisiert in kleinen Nadeln vom Smp 89°, zeichnet sich, wie die vorherigen Amidine, durch seine leichte Löslichkeit in fast allen bekannten Lösungsmitteln aus, mit Ausnahme von Wasser, in welchem er unlöslich ist.

C- und H-Bestimmung.

0.2286 gr Substanz ergaben 0,6733 gr CO_2 und 0,1509 gr H_2O.

N-Bestimmung.

0,1554 gr Substanz ergaben 16,8 ccm N. Barom. = 762.5. Temper. = 20,5°.

Berechnet für: $CH_3C\begin{matrix}NHC_6H_4CH_3\\NC_6H_5\end{matrix}$	Gefunden:
C = 80,36 %	C = 80,33 %
H = 7,14 %	H = 7,34 %
N = 12,50 %	N = 12,44 %

Aethenyltriphenylamidin.

$$CH_3C\begin{matrix}N(C_6H_5)_2\\NC_6H_5\end{matrix}$$

Zu der in der im Vorgehenden beschriebenen Weise

bereiteten chloroformischen Lösung des Imidchlorides

$$CH_3C\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown NC_6H_5\end{matrix}$$

fügte ich 2 gr Diphenylamin, in Chloroform gelöst, hinzu. Nach Eindampfen des Ganzen zur Trockne, wurde der Rückstand mit HCl-Wasser und Aether behandelt. Da das Diphenylamin ein durch Wasser leicht zersetzbares, salzsaures Salz bildet, so gelingt schon mit Aether nicht in Reaktion getretenes Acetanilid und Diphenylamin zu entfernen, während in der wässerigen Lösung das HCl-Amidin zurückbleibt. Die Base wurde mit NaOH gefällt und mit Aether aufgenommen. Nach Verdunsten des Aethers blieb eine weisse Masse zurück, die aus wässerigem Alkohol in Flocken oder kleinen Nadeln sich ausscheidet. Die Ausbeute ist gering. Der Körper schmilzt bei 92°. Wegen seiner sehr leichten Löslichkeit in fast allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser konnte er nur aus wässerigem Alkohol umkrystallisiert werden. Die Krystallisation muss in folgender Weise geschehen: Das Amidin wird in wenig kaltem Alkohol gelöst und zur Lösung tropfenweise Wasser hinzugefügt, bis eine schwache Trübung entsteht. Dann wird mit einem Glasstabe an den Wänden des Gefässes so lange gerieben, bis der Körper ausfällt. Die meisten Amidine konnten nur auf diese Weise krystallisiert erhalten werden. Das Aethenyltriphenylamidin ist zwar schon von A. W. Hoffmann[1]) aus Acetanilid, Diphenylamin und PCl_3 in Gestalt einer ölartigen Masse dargestellt worden, es war aber kein reiner Körper.

C- und H-Bestimmung.

0,2024 gr Substanz ergaben 0,6211 gr CO_2 und 0,1188 gr H_2O.

N-Bestimmung.

0,0694 gr. Substanz ergaben 6,15 ccm N. Barom. = 758 mm. Temper. = 23°.

Berechnet für:	Gefunden:
$CH_3C\begin{matrix}\diagup N(C_6H_5)_2 \\ \diagdown NC_6H_5\end{matrix}$	
C = 83,92 %	C = 83,69 %
H = 6,29 %	H = 6,52 %
N = 9,79 %	N = 10,01 %

[1]) Hoffmann. J. 1865. 415.

Aethenyl-p-nitrodiphenylamidin.

$$CH_3C \begin{matrix} NHC_6H_4NO_2 \\ NC_6H_5 \end{matrix}$$

Nachdem auf die bekannte Weise aus 2 gr Acetanilid und 15 gr 20 % toluolischer Phosgenlösung eine chloroformische Lösung des Imidchlorides $CH_3C \begin{matrix} Cl \\ NC_6H_5 \end{matrix}$ bereitet worden war, versetzte ich dieselbe mit 2 gr Paranitroanilin in Chloroform gelöst und dampfte das Ganze ein. Der Rückstand wurde wiederum mit einigen Tropfen HCl angefeuchtet und mit Wasser und Aether geschüttelt. In den Aether ging unangegriffenes Acetanilid und Paranitroanilin hinein, während im Wasser das neue HCl-Amidin nebst etwas Nitroanilin, welches in Wasser nicht ganz unlöslich ist, gelöst blieb. Es wurde deshalb die wässerige Lösung mit Aether öfters umgeschüttelt, um das Paranitroanilin vollständig zu entfernen. Die Base wurde mit NaOH ausgefällt, mit Aether aufgenommen, der Aether verdunstet und der Rückstand aus wenig heissem Alkohol umkrystallisiert. Der Körper scheidet sich in feinen, kleinen, blassgelben Nadeln aus, die bei 187° schmelzen. Wird aber der Körper in vielem kalten Alkohol gelöst, so fällt er auf Zusatz von Wasser in Flocken aus, die schon bei 185° schmelzen. Die Base ist nur in kaltem Alkohol schwer löslich, in Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig leicht löslich.

C- und H-Bestimmung.

0,2270 gr Substanz ergaben 0,5470 gr CO_2 und 0,1100 gr H_2O.

N-Bestimmung.

0 0820 gr Substanz ergaben 12,1 ccm N. Barom. = 759 mm, Temper. = 24°.

Berechnet für: $CO \begin{matrix} NHC_6H_4NO_2 \\ NC_6H_5 \end{matrix}$	Gefunden:
C = 65,88 %	C = 65,72 %
H = 5,10 %	H = 5,38 %
N = 16,47 %	N = 16,62 %

Da die folgenden Nitroamidine genau in derselben Weise dargestellt wurden, wie das Aethenyl-p-nitrodiphenylamidin,

so unterlasse ich die Wiederholung der Darstellungsweisen und gebe nur die speziellen Eigenschaften und Analysen der Körper an.

Aethenyl-o-nitrodiphenylamidin.

$$CH_3C\begin{matrix}NHC_6H_4NO_2\\NC_6H_5\end{matrix}$$

Blassgelber Körper, fällt aus Alkohol auf Zusatz von Wasser und beim längeren Reiben mit dem Glasstab an den Wänden des Gefässes in Flocken aus. Bei 87° bräunt er sich unter Zersetzung und bei 125° ist er vollständig zerfallen. In Alkohol ist der Körper sehr leicht löslich, im Gegensatze zum Paraamidin, und scheint viel unbeständiger wie der letztere zu sein.

C- und H-Bestimmung.

0,1740 gr Substanz ergaben 0,4185 gr CO_2 und 0,0815 gr H_2O.

N-Bestimmung.

0,1423 gr Substanz ergaben 20,3 ccm N. Barom. = 758 mm. Temper. = 18°.

Berechnet für:	Gefunden:
$CH_3C\begin{matrix}NHC_6H_4NO_2\\NC_6H_5\end{matrix}$	
C = 65,88 %	C = 65,60 %
H = 5,10 %	H = 5,20 %
N = 16,47 %	N = 16,50 %

Aethenyl-m-nitrodiphenylamidin.

$$CH_3C\begin{matrix}{}^{m}NHC_6H_4NO_2\\NC_6H_5\end{matrix}$$

Dieser Körper ist dem Paraamidin sehr ähnlich, nur ist er in Alkohol leichter löslich und schmilzt schon bei 114—115°. Aus wässerigem Alkohol scheidet sich das Amidin in blassgelben Nadeln aus, die salzsaure Lösung der Base ist indessen farblos.

C- und H-Bestimmung.

0,1890 gr Substanz ergaben 0,4553 gr CO_2 und 0,0877 gr H_2O.

N-Bestimmung.

0,0702 gr Substanz ergaben 10,1 ccm N. Barom. = 750 mm. Temper. = 18°.

Berechnet für:	Gefunden:
$CH_3C\begin{cases}NHC_6H_4NO_2\\NC_6H_5\end{cases}$	
C = 65,88 %	C = 65,70 %
H = 5,10 %	H = 5,16 %
N = 16,47 %	N = 16,46 %

Aethenyl-o-nitrotolylphenylamidin.

$$CH_3C\begin{cases}{}^{0}NHC_6H_3CH_3NO_2\\NC_6H_5\end{cases}$$

Dieser Körper konnte auf dieselbe Art, wie die vorigen, aus einer vorher in der bekannten Weise bereiteten chloroformischen Auflösung des Imidchlorides $CH_3C\begin{cases}Cl\\NC_6H_5\end{cases}$ und 1,5 gr o-Nitrotoluidin, ebenfalls in $CHCl_3$ gelöst, gewonnen werden. Aus Alkohol auf Zusatz von Wasser scheidet er sich in weissen Flocken vom Smp. 154° aus.

C- und H-Bestimmung.

0,2093 gr Substanz ergaben 0,5129 gr CO_2 und 0,1092 H_2O.

N-Bestimmung.

0,1612 gr Substanz ergaben 22 ccm N. Barom. = 752 mm. Temper. = 18°.

Berechnet für:	Gefunden:
$CH_3C\begin{cases}NHC_6H_3CH_3NO_2\\NC_6H_5\end{cases}$	
C = 66,91 %	C = 66,83 %
H = 5,58 %	H = 5,80 %
N = 15,61 %	N = 15,66 %

Aethenyl-β-naphtylphenylamidin.

$$CH_3C\begin{cases}NHC_{10}H_7\\NC_6H_5\end{cases}$$

Die chloroformische Lösung des Imidchlorides

$$CH_3C\begin{cases}Cl\\NC_6H_5\end{cases}$$

wurde mit 2 gr β-Naphtylamin, in $CHCl_3$ gelöst, versetzt und zur Trockne eingedampft; der Rückstand mit HCl-

Wasser und Aether geschüttelt. Die wässerige Schicht, in der sich das salzsaure Amidin und salzsaures β-Naphtylamin vorfinden, wurde mit NaOH versetzt, und die ausgeschiedenen Basen mit Aether aufgenommen. Nach Verdunsten des Aethers blieben die beiden Basen zurück, deren Trennung grosse Schwierigkeit bietet. Nach langem Herumprobieren führte folgende Methode zum Ziel. Sie beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der beiden Körper in Alkohol. Das Amidin ist bedeutend löslicher in Alkohol, wie das β-Naphtylamin. Ich behandelte die ganze Masse mit ziemlich verdünntem Alkohol; das Amidin wurde zum grössten Teil von Alkohol aufgenommen, während das β-Naphtylamin nebst etwas Amidin zurückblieb und konnte abfiltriert werden. Auf Zusatz von mehr Wasser zu alkoholischer Lösung schied sich das Amidin in weissen Flocken aus, die sich an der Luft bräunten. Der Körper schmilzt bei 79° unter vollständiger Zersetzung. Was seine Löslichkeitt anbetrifft, ist er den anderen Amidinen ähnlich.

C- und H-Bestimmung.

0,2107 gr Substanz ergaben 0,6403 gr CO_2 und 0,1199 gr H_2O.

N-Bestimmung.

0,1504 gr Substanz ergaben 13,9 ccm N. Barom. = 764,5 mm. Temper. = 20°.

Berechnet für:	Gefunden:
$CH_3C\begin{matrix}\diagup NHC_{10}H_7 \\ \diagdown NC_6H_5\end{matrix}$	
C = 83,08 %	C = 82,88 %
H = 6,15 %	H = 6,32 %
N = 10,77 %	N = 10,69 %

Salzsaures Aethenyl-β-naphtylphenylamidin.

$$CH_3C\begin{matrix}\diagup NHC_{10}H_7 \\ \diagdown NC_6H_5\end{matrix}\ HCl.$$

Das Salz fällt weiss krystallinisch aus, wenn man in die ætherische Lösung der Base trockne Salzsäure einleitet. Es bräunt sich an der Luft und schmilzt bei 236°. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Cl-Bestimmung.

0,2347 gr Substanz ergaben 0,1118 gr AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$CH_3C\begin{matrix}NHC_{10}H_7\\NC_6H_5\end{matrix}HCl$	
Cl = 11,97 %	Cl = 11,79 %

Aethenyl-m-xylylphenylamidin.

$$CH_3C\begin{matrix}NHC_6H_3CH_3CH_3\\NC_6H_5\end{matrix}$$

Die chloroformische Lösung des Imidchlorides

$$CH_3C\begin{matrix}Cl\\NC_6H_5\end{matrix}$$

welche in der bekannten Weise dargestellt worden war, brachte ich mit 2 gr assym. Metaxylidin in Chloroform gelöst zusammen und dampfte das ganze zur Trockne ein. Den Rückstand behandelte ich mit Wasser, dem ich ein paar Tropfen Salzsäure beigefügt hatte. Während das neue salzsaure Amidin und salzsaures Xylidin sich im Wasser auflösten, blieb nicht in Reaktion getretenes Acetanilid zurück und konnte abfiltriert werden. Es ist ratsam, die wässerige Lösung mit Aether auszuschütteln, um Verunreinigungen auszuziehen. Die beiden Basen wurden mit NaOH gefällt, mit Aether aufgenommen, letzterer verdunstet, und der Rückstand, welcher keine Spur Wasser enthalten darf, noch längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, wobei der grösste Teil des Xylidins entwich. Eine vollständige Trennung wurde durch Krystallisation aus Alkohol auf tropfenweisen Zusatz von Wasser bewerkstelligt. Das neue Amidin schied sich dabei in kleinen, weissen Nadeln aus, die nach öfterem Umkrystallisieren constant bei 83° schmelzen. Es ist, wie die anderen Amidine, ein leicht löslicher Körper.

C- und H-Bestimmung.

0,1975 gr Substanz ergaben 0,5826 gr CO_2 und 0,1385 gr H_2O.

N-Bestimmung.

0,1125 gr Substanz ergaben 11,7 ccm N. Barom. = 760 mm. Temper. = 19°.

Berechnet für:	Gefunden:
$CH_3C\begin{matrix}NHC_6H_3CH_3CH_3\\ NC_{10}H_7\end{matrix}$	
C = 80,67 %	C = 80,45 %
H = 7,56 %	H = 7,79 %
N = 11,76 %	N = 11,95 %

Einwirkung von Phosgen auf α-Acetnaphtalid.

Es war von Interesse zu erfahren, ob Phosgen auf andere acylierte Amine in derselben Weise einwirke, wie auf Acetanilid. Zu diesem Zwecke liess ich Phosgen auf α-Acetnaphtalid einwirken und gelangte zu denselben Resultaten, wie beim Acetanilid. Der Verlauf der Reaktion ist genau derselbe. Auch hier entsteht kein Harnstoffchlorid, sondern ein äusserst zersetzliches Imidchlorid von der Formel

$$CH_3C\begin{matrix}Cl\\ NC_{10}H_7\end{matrix},$$

welches nur in seiner chloroformischen Auflösung erhalten werden konnte. Bei jedem Versuche, es aus seiner Lösung auszuscheiden, zerfiel es durch Wasseraufnahme an der Luft in Acetnaphtalid und HCl.

$$CH_3C\begin{matrix}Cl\\ NC_{10}H_7\end{matrix} + H_2O = CH_3CONHC_{10}H_7 + HCl.$$

Seine Bildung und Vorhandensein in der Lösung wird auch hier am besten durch die Art der Einwirkung seiner chloroformischen Lösung auf primäre und sekundäre Amine bewiesen. Es entstehen dabei Amidine nach der Gleichung:

$$CH_3C\begin{matrix}Cl\\ NC_{10}H_7\end{matrix} + NH_2R = CH_3C\begin{matrix}NHR\\ NC_{10}H_7\end{matrix} \cdot HCl \text{ und}$$

$$CH_3C\begin{matrix}Cl\\ NC_{10}H_7\end{matrix} + NHR_2 = CH_3C\begin{matrix}NR_2\\ NC_{10}H_7\end{matrix} \cdot HCl.$$

Aethenylphenyl-α-naphtylamidin.

$$CH_3C\begin{matrix}NHC_6H_5\\ NC_{10}H_7\end{matrix}$$

2 gr α-Acetnaphtalid in Chloroform gelöst wurden mit 10 gr 20 % toluolischer Phosgenlösung versetzt und behufs Verjagung des überschüssigen Phosgens längere Zeit auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nachdem kein Geruch nach Phosgen mehr wahrzunehmen war, wurden 1,5 gr

Anilin hinzugefügt und das Ganze zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit HCl-Wasser aufgenommen und vom darin unlöslichen Teil, welcher grösstenteils aus unangegriffenem Acetnaphtalid bestand, abfiltriert. Die wässerige Lösung wurde noch mit Aether ausgeschüttelt und dadurch von Spuren von Acetnaphtalid befreit. In der Lösung befanden sich nun das neue HCl-Amidin und HCl-Anilin. Nach Versetzen der Flüssigkeit mit NaOH fielen die Basen aus und wurden mit Aether aufgenommen. Der Aether wurde verdunstet, und der Rückstand, der vorher im Exsiccator gut getrocknet worden war, noch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, bis fast alles Anilin entwichen war.

Es blieb schliesslich eine dickflüssige Masse zurück, die nach kurzer Zeit erstarrte. Ich löste die Masse in wenig Alkohol und fällte den Körper durch allmählichen Zusatz von Wasser und Reiben mit einem Glasstabe an den Wänden des Gefässes. Es schieden sich weisse Flocken aus, die bei 127—129° schmolzen. Zeichnet sich auch durch die leichte Löslichkeit aus.

C- und H-Bestimmung.

0,2078 gr Substanz ergaben 0,6318 gr CO_2 und 0,1192 gr H_2O.

N-Bestimmung.

0,1279 gr Substanz ergaben 12,2 ccm N. Barom. = 760,3 mm. Temper. = 21°.

Berechnet für: $CH_3C\begin{matrix}NHC_6H_5\\NC_{10}H_7\end{matrix}$	Gefunden:
C = 83,08 %	C = 82,92 %
H = 6,15 %	H = 6,37 %
N = 10,77 %	N = 10,92 %

Aethenyl-o-tolyl-α-naphtylamidin.

$$CH_3C\begin{matrix}NHC_6H_4CH_3\\NC_{10}H_7\end{matrix}$$

Die chloroformische Lösung des Imidchlorides

$$CH_3C\begin{matrix}Cl\\NC_{10}H_7\end{matrix}$$

welche ich aus 2 gr Acetnaphtalid und 10 gr 20 % toluolischer Phosgenlösung in der oben angegebenen Weise dargestellt

hatte, brachte ich mit 2 gr o-Toluidin zusammen und dampfte das Ganze zur Trockne ein. Der Rückstand wurde in derselben Weise behandelt, wie beim vorigen Körper. Das Toluidin konnte auch hier schon durch blosses Erhitzen auf dem Wasserbade entfernt werden, und die dabei zurückgebliebene Masse wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Das Amidin schied sich in kleinen weissen Nadeln aus, die bei 96–97° schmolzen. Hier ist auch die äusserst leichte Löslichkeit des Körpers zu konstatieren, eine Eigenschaft, die allen Amidinen eigentümlich ist.

C- und H-Bestimmung.

0,1763 gr Substanz ergaben 0,5368 gr CO_2 und 0,1076 gr H_2O.

N-Bestimmung.

0,0868 gr Substanz lieferten 7,7 ccm N. Barom. = 752,5 mm. Temper. = 20°.

Berechnet für: $CH_3C\begin{matrix}NHC_6H_4CH_3\\NC_{10}H_7\end{matrix}$	Gefunden:
C = 83,21 %	C = 83,04 %
H = 6,57 %	H = 6,78 %
N = 10,20 %	N = 10,10 %

Salzsaures Aethenyl-o-tolyl-α-naphtylamidin.

$$CH_3C\begin{matrix}NHC_6H_4CH_3\\NC_{10}H_7\end{matrix}\cdot HCl$$

Zuerst versuchte ich das Salz zu erhalten, indem ich das Amidin in Aether löste und in die ätherische Lösung trockene Salzsäure einleitete. Es schied sich dabei eine klebrige Masse aus, die ausserordentlich leicht löslich in Alkohol und Wasser war. Versuche, diese klebrige Masse zum Krystallisieren zu bringen, misslangen. Ich verfuhr deshalb zur Darstellung des Salzes folgendermassen: ich löste das Amidin in HCl-Wasser und dampfte die Lösung zur Trockne ein. Den Rückstand, der beim Erkalten fest wurde, analysierte ich ohne weiteres Umkrystallisieren. Die Analyse ergab stimmende Zahlen für das salzsaure Salz. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. Bei 110° zersetzt sich das Salz vollständig.

Cl-Bestimmung.

0,3019 gr Substanz lieferten 0,1379 gr AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$CH_3C\begin{matrix}NHC_6H_4CH_3\,HCl\\NC_{10}H_7\end{matrix}$	
Cl = 11,43 %	Cl = 11,30 %

Aethenyldiphenyl-α-naphtylamidin.

$$CH_3C\begin{matrix}N(C_6H_5)_2\\NC_{10}H_7\end{matrix}$$

Dieser Körper entsteht nur in geringer Menge, wenn man die chloroformische Lösung des Imidchlorides

$$CH_3C\begin{matrix}Cl\\NC_{10}H_7\end{matrix}$$

welche in bekannter Weise bereitet wird, mit 2 gr Diphenylamin in Chloroform gelöst versetzt. Nach Verdampfen zur Trockne lässt sich die Base mit Wasser und einigen Tropfen HCl ausziehen, während unangegriffene Acetnaphtalid und Diphenylamin zurückbleiben, da sie durch Wasser leicht zersetzliche salzsaure Salze bilden. Die mit NaOH frei gemachte Base wird mit Aether aufgenommen und nach Verdunsten des Aethers in wenig Alkohol gelöst. Erst auf Zusatz von Wasser bis zur entstehenden Trübung und nach längerem Reiben mit dem Glasstabe an den Wänden des Gefässes scheidet sich der Körper in weissen Flocken aus, die keinen Smp. haben, sondern sich oberhalb 127° zersetzen. Es handelt sich hier wiederum um einen leicht löslichen Körper mit derselben Ausnahme für Wasser.

C- und H-Bestimmung.

0,1894 gr Substanz ergaben 0,5935 gr CO_2 und 0,1059 gr H_2O.

N-Bestimmung.

0,1160 gr Substanz ergaben 8,45 ccm N. Barom. = 756 mm. Temper. = 15°.

Berechnet für:	Gefunden:
$CH_3C\begin{matrix}N(C_6H_5)_2\\NC_{10}H_7\end{matrix}$	
C = 85,71 %	C = 85,46 %
H = 5,95 %	H = 6,21 %
N = 8,35 %	N = 8,51 %

Rückblick.

Die vorliegende Arbeit führte zur Kenntnis folgender Verbindungen:

I. Derivate des β-Dinaphtylharnstoffchlorids:
   1) β-Dinaphtylcarbaminsäureætylester
   2) β-Dinaphtylphenylsemicarbazid
   3) β-Dinaphtylpiperidylharnstoff
   4) β-Dinaphtylbenzylharnstoff
   5) β-Dinaphtyldibenzylharnstoff
   6) β-Dinaphtylisobutylharnstoff.

II. Phosgen lieferte mit Piperidin das Piperidylharnstoffchlorid, aus dem folgende Körper erhalten wurden:
   1) Piperidylbenzylharnstoff
   2) Piperidyldibenzylharnstoff
   3) Piperidylphenylsemicarbazid.

III. Einwirkung von Phosgen auf Acetanilid führte nicht zu einem Harnstoffchlorid, sondern zu einem Aethenylphenylimidchlorid, aus welchem Amidine gewonnen wurden.
   1) Aethenyldiphenylamidin
   2) Aethenyl-o-tolylphenylamidin, und dessen salzsaures und Platindoppelsalz,
   3) Aethenyl-p-tolylphenylamidin
   4) Aethenyltriphenylamidin
   5) Aethenyl-p-nitrodiphenylamidin

6) Aethenyl-o-nitrodiphenylamidin
7) Aethenyl-m-nitrodiphenylamidin
8) Aethenyl-o-nitrotolylphenylamidin
9) Aethenyl-β-naphtylphenylamidin und dessen salzsaures Salz
10) Aethenyl-m-xylylphenylamidin.

IV. Einwirkung von Phosgen auf α-Acetnaphtalid führte zu einem Aethenyl-α-naphtylimidchlorid, aus welchem ebenfalls Amidine gewonnen wurden:
1) Aethenylphenyl-α-naphtylamidin
2) Aethenyl-o-tolyl-α-naphtylamidin nebst salzsaurem Salze,
3) Aethenyldiphenyl-α-naphtylamidin.